

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09262479 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 10 . 97**

(51) Int. Cl.

B01J 31/30
C07C 27/00
C07C 29/38
C07C 33/025

(21) Application number: **08077826**

(22) Date of filing: **29 . 03 . 96**

(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**

(72) Inventor: **NAGAREDA KATSUSHI**
TOKUDA YOSHIHIRO
SUZUKI SHIGEAKI

(54) LEWIS ACID CATALYST

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high activity Lewis acid catalyst usable even under coexistence of water.

SOLUTION: A resin complex consisting of a metallic halide represented by the formula and a quat. salt type anion exchange resin is synthesized. In the formula, M is at least one kind of metal selected from among groups IIIa-Vb elements of the periodic Table, X_1 is halogen and (q) is an integer equal to the valance of M.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-262479

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 10 月 7 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 31/30			B 0 1 J 31/30	Z
C 0 7 C 27/00		9155-4H	C 0 7 C 27/00	
29/38		9155-4H	29/38	
33/025		9155-4H	33/025	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-77826

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 3 月 29 日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 流田 勝志

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 徳田 佳弘

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 鈴木 繁昭

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

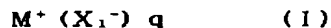
(54) 【発明の名称】 ルイス酸触媒

(57) 【要約】

【課題】 水共存下でも使用できる高活性なルイス酸触媒の提供。

【解決手段】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、Mは周期律表III A族からVB族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を表し、X₁はハロゲン原子を表し、qはMの原子価数と同一の整数を表す。)で示される金属ハロゲン化物と四級塩型陰イオン交換樹脂とから成る樹脂錯体を合成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



(式中、Mは周期律表III A族からVB族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を表し、 X_1 はハロゲン原子を表し、qはMの原子価数と同一の整数を表す。)で示される金属ハロゲン化物と四級塩型陰イオン交換樹脂とから成るルイス酸触媒。

【請求項2】 金属ハロゲン化物がSn、Ga、In、Sc、Fe、Al、B、Zn、Ti、Zr、Sb、Cd、Yおよびランタノイド金属からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のハロゲン化物である請求項1記載の触媒。

【請求項3】 エン反応用に用いられる請求項1または請求項2記載の触媒。

【請求項4】 金属ハロゲン化物がSn、Ga、InおよびScからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のハロゲン化物である請求項1記載のエン反応用触媒。

【請求項5】 ディールスアルダー反応用に用いられる請求項1または請求項2記載の触媒。

【請求項6】 金属ハロゲン化物がFe、Zn、Al、Ti、Zr、Sn、Ga、InおよびScからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のハロゲン化物である請求項1記載のディールスアルダー反応用触媒。

【請求項7】 フリーデルクラフツアルキル化反応用に用いられる請求項1または請求項2記載の触媒。

【請求項8】 金属ハロゲン化物がFe、Zn、Al、Ti、Zr、Sn、Ga、InおよびScからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のハロゲン化物である請求項1記載のフリーデルクラフツアルキル化反応用触媒。

【請求項9】 カチオン重合反応用に用いられる請求項1または請求項2記載の触媒。

【請求項10】 金属ハロゲン化物がFe、Al、Ti、B、Zr、Sn、GaおよびSbからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のハロゲン化物である請求項1記載のカチオン重合反応用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ルイス酸触媒反応に用いる金属ハロゲン化物と四級塩型陰イオン交換樹脂とから成る錯体触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで、四級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂(Dowex-1:ダウケミカル社(米国)製イオン交換樹脂)に鉄、モリブデン、タングステン、ウランの塩化物が濃厚な塩酸中で吸着されることが知られている(ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J. Amer. Chem. Soc.), 77巻、3972頁(1955)

2

参照)。また、塩化鉄($FeCl_3$)が濃厚な塩酸中で四級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂と錯体を形成することが知られている(ブレティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of the Chemical Society of Japan)、42巻、1760頁(1969)参照)。

また、濃厚な塩酸中で各種の金属塩化物が含塩素陰電荷錯体を形成し、該錯体が陰イオン交換樹脂に吸着されることが知られているが、この吸着は濃厚な塩酸中のみで観察され、希塩酸または水中では吸着されないことが記載されている(プロシーディング・オブ・ザ・インターナショナル・コンファレンス・オン・ザ・ピースフル・ユーゼズ・オブ・アトミック・エナジー、ジュネーブ(Proceeding of the peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva)、1955年、11巻 p/837、113-125 頁)。しかし、塩化鉄以外の金属ハロゲン化物と四級塩型陰イオン交換樹脂とから成る錯体はこれまで知られていない。

【0003】一方、特定の金属ハロゲン化物、例えばハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化鉄、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化スズなどのいわゆるルイス酸は、フリーデル・クラフツアルキル化反応(アルキルベンゼン誘導体の合成など)、ディールス・アルダー反応(共役ジエン化合物とオレフィン性化合物の付加反応など)、エン反応(オレフィン性化合物とアルデヒド化合物またはオレフィン性化合物の付加反応など)、カチオン重合反応などに用いられる工業的にも有用な触媒として知られている。しかし、金属ハロゲン化物と四級塩型陰イオン交換樹脂とから成る錯体は、構造、物性共に金属ハロゲン化物と異なる物質であり、該錯体が触媒として使用された例はこれまで知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】金属ハロゲン化物のような一般的なルイス酸を用いた触媒反応では、触媒が反応液に均一に溶解するか、または一部が溶解するため、反応後に反応液成分から触媒成分を分離回収するのは困難であった。このため、該触媒は使い捨てで使用されることが多く、反応後に中和水洗除去または吸着除去等の方法により反応液から分離し廃棄されていた。触媒を再使用する場合は、反応液から生成物または溶媒を蒸留分離した後に残留する高沸点の副生物を含んだ状態で再使用されていた。この方法では、蒸留分離の際に触媒成分が共存するため、生成物の分解が促進され易いという問題を有していた。また、回収した触媒が高沸点の副生物を含むため、反応によっては触媒性能が低下することがあった。含ハロゲン触媒共存下で蒸留操作を実施する場合は、ハロゲンの脱離による装置の腐食も大きな問題であった。水を含む反応系または水が副生する反応系では、蒸留時の加熱処理により触媒の分解が促進されるという問題があった。また、金属ハロゲン化物のような一般的なルイス酸は、水共存下では通常加水分解を受け、触媒活性を失うことが知られている。即ち、水共存下ま

たは水が副生する反応では、これらルイス酸を使用することがこれまでではできなかった。

【0005】

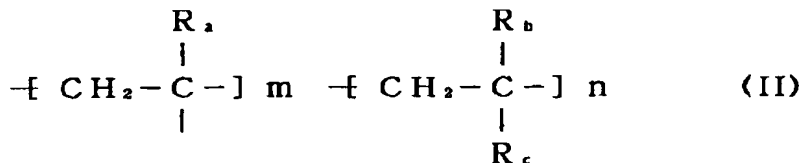
【課題を解決する手段】本発明者らは、水共存下でも使用でき、反応後に反応液から容易に分離回収できるルイス酸触媒反応の触媒について鋭意検討を行った結果、意外にも特定の金属ハロゲン化物と四級塩型イオン交換樹脂とから成る錯体が、オレフィンとホルムアルデヒド水溶液との反応による不飽和アルコールの製造法（エン反応）に高い触媒活性を示すことを見いだした。さらに、種々の金属ハロゲン化物からなる錯体が、ディールスアルダー反応、フリーデルクラフツアルキル化反応、カチオン重合反応などのルイス酸触媒反応に利用できることを見いだした。即ち本発明は、一般式（I）

【0006】

【化2】



【0007】（式中、Mは周期律表III A族からVB族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を表し、 X_1 はハロゲン原子を表し、qはMの原子価数と



【0011】（式中、 R_a は水素原子または置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、 R_b および R_c はそれぞれ水素原子、置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいアリール基、エステル基またはアミド基を表わし、mおよびnはイオン交換樹脂の重合度に対応する整数を表わし、その比率は1：99～99：1の範囲にある。）で示される置換エチレンとジビニルベンゼンの共重合ポリマーである。四級塩型置換基は、通常一般式（III）

【0012】

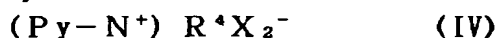
【化4】



【0013】（式中、Kは窒素原子またはリン原子を表し、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、 X_2 はハロゲン原子または水酸基を表す。）で示されるアンモニウム塩型およびホスホニウム塩型の置換基または、一般式（IV）

【0014】

【化5】



* 同一の整数を表す。）で示される金属ハロゲン化物と四級塩型陰イオン交換樹脂とから成るルイス酸触媒を見いだすことにより完成に至った。

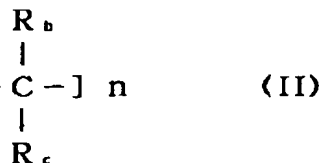
【0008】本発明によって見いだされた、これまで触媒用途に利用されたことのなかった金属ハロゲン化物と四級塩型イオン交換樹脂とから成る錯体は、ルイス酸触媒反応に高活性な触媒として作用する。また、該錯体触媒は、水共存下でも触媒として使用することが出来る。さらに、該錯体触媒は、固形物のため、反応後に反応液から濾過またはデカンテーション等の簡便な方法で分離でき再使用することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で使用する四級塩型陰イオン交換樹脂は、四級塩型置換基を含む陰イオン交換樹脂であればいかなる樹脂でもよい。四級塩型陰イオン交換樹脂は、イオン交換樹脂高分子基体、四級塩型置換基およびこの両者を結合するリンカーからなる。イオン交換樹脂高分子基体は一般式（II）

【0010】

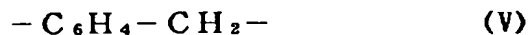
【化3】



※【0015】（式中、Pyはピリジン環から窒素原子を除いた部分を表し、Nはピリジン環中の窒素原子を表し、 R^4 は置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、 X_2 は前記定義のとおりである。）で示されるピリジニウム塩型の置換基である。リンカーはイオン交換樹脂の構成原料であるモノマーの成分により異なり、例えば式（V）

【0016】

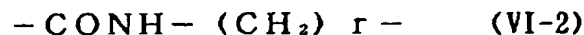
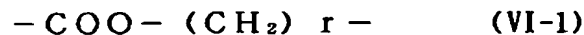
【化6】



【0017】または一般式（VI-1、VI-2）

【0018】

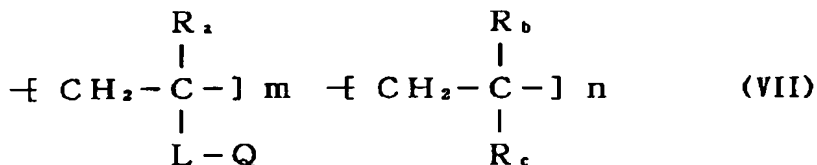
【化7】



【0019】（式中、rは零以外の整数を表わす。）で示される。したがって四級塩型陰イオン交換樹脂は一般式（VII）

【0020】

【化8】



【0021】(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 m および n は前記定義のとおりであり、 L はリンカーを表わし、 Q は四級塩型置換基を表わす。)で示される。

【0022】一般式(III)における R^4 、 R^5 および R^6 並びに一般式(IV)における R^7 は、それぞれ置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基および置換されていてもよいアラルキル基を表すが、これらの低級アルキル基、シクロアルキル基およびアリール基はそれぞれ、例えば、低級アルキル基または水酸基などで置換されていてもよく、またアラルキル基はその芳香環部分が低級アルキル基またはハロゲン原子などで置換されていてもよい。一般式(III)で示されるアンモニウム塩型またはホスホニウム塩型の置換基の具体例としては、例えば、塩化トリメチルアンモニウムメチル基、塩化トリエチルアンモニウムメチル基、塩化トリブチルアンモニウムメチル基、塩化ジメチルブチルアンモニウムメチル基、臭化トリメチルアンモニウムメチル基、塩化ジメチル(ヒドロキシエチル)アンモニウムメチル基、臭化ジメチルベンジルアンモニウムメチル基、塩化トリブチルホスホニウムメチル基、臭化トリフェニルホスホニウムメチル基、臭化トリシクロヘキシルホスホニウムメチル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。一般式(IV)のピリジニウム塩型置換基としては、そのピリジン環中の窒素原子の置換基が例えば、 N -メチル塩化物、 N -エチル塩化物、 N -ブチル塩化物、 N -ベンジル塩化物、 N -メチル臭化物であるものなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0023】本発明に用いられる金属ハロゲン化物は、周期表III A族~VB族の元素からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のハロゲン化物であり、好ましくは Sn 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Fe 、 Al 、 B 、 Zn 、 Ti 、 Zr 、 Sb 、 Cd 、 Y およびランタノイド金属から選ばれた少なくとも1種の金属のハロゲン化物である。金属の種類は、反応の種類により異なり、適宜選択される。

【0024】金属ハロゲン化物と四級塩型イオン交換樹脂から成る錯体は、樹脂中の四級塩型置換基1ユニットに対し金属ハロゲン化物が0.1~1.0単位配位した錯体構造を有したものである。該錯体は、四級塩型イオン交換樹脂中のハロゲンイオンまたは水酸基イオンが金属ハロゲン化物に配位し、樹脂の四級カチオンと金属塩アニオンとから成るイオンの結合で形成される錯体と* 50

* なっているものと推定される。

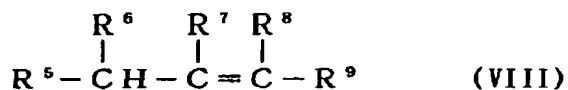
【0025】錯体の調製は、金属ハロゲン化物を水または有機溶媒に溶解した液と四級塩型イオン交換樹脂とを混ぜ合わせた後、含浸吸着担持し溶媒を留去することにより調製できる。金属ハロゲン化物の溶液を調製する際に、必要に応じてハロゲン化水素溶液を加えても良く、溶媒として2種以上の混合溶媒を使用しても良い。また、含浸処理の後、必要に応じて過剰分の金属ハロゲン化物を溶媒で洗浄しても良い。処理温度は特に制限はないが、水を含む溶媒を処理溶媒として使用する場合は、金属ハロゲン化物が加水分解する恐れがあるため、60℃以下の出来るだけ低い温度で処理することが推奨される。

【0026】金属ハロゲン化物と四級塩型イオン交換樹脂とから成る錯体触媒は、エン反応、ディールスアルダー反応、フリーデルクラフツアルキル化反応、カチオン重合反応などの種々のルイス酸触媒反応に使用することが出来る。

【0027】金属ハロゲン化物と四級塩型陰イオン交換樹脂とから成る錯体触媒は、一般式(VIII)

【0028】

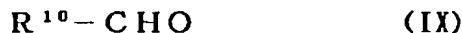
【化9】



【0029】(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ はそれぞれ水素原子または置換していてもよい炭化水素基を表す。)の構造を有するオレフィンと一般式(IX)

【0030】

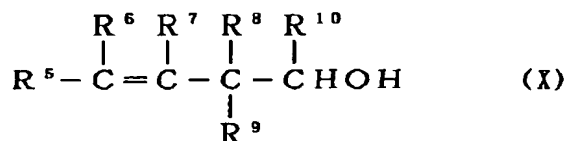
【化10】



【0031】(式中、 R^{10} は水素原子または置換していてもよい炭化水素基を表す。)の構造を有するアルデヒド化合物から一般式(X)

【0032】

【化11】



【0033】(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{10}$ は前記定義のとおりである。)の構造を有する不飽和アルコールの製造法、および一般式(VIII)の構造を有するオレフィンと一般式

(XI)

【0034】

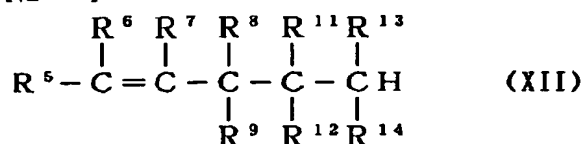
【化12】



【0035】(式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ水素原子または置換していてもよい炭化水素基を表し、 R^{14} は水素原子、置換していてもよい炭化水素基、シアノ基、エステル基、アルデヒド基またはカルボキシル基などの置換基を表す。)の構造を有するオレフィン性化合物の付加反応による一般式 (XII)

【0036】

【化13】



【0037】(式中、 $R^5 \sim R^9$ および $R^{11} \sim R^{14}$ は前記定義のとおりである。)の構造を有するオレフィン性化合物の製造(エン反応)に使用することができる。

【0038】エン反応に用いられる金属ハロゲン化物は、スズ、ガリウム、インジウムおよびスカンジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のハロゲン化物が好ましい。用いられる金属ハロゲン化物の例としては塩化第二スズ(IV)、臭化第二スズ(IV)、ヨウ化第二スズ(IV)、塩化ガリウム(III)、臭化ガリウム(III)、塩化インジウム(III)、臭化インジウム(III)、塩化スカンジウム(III)、臭化スカンジウム(III)およびこれらの水和物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの混合物または、これら以外の金属ハロゲン化物を使用しても良い。

【0039】一般式(VIII)の構造で示されるオレフィンの例としては、プロピレン、イソブテン、1-ブテン、2-ブテン、1-オクテンなどの脂肪族オレフィンおよびイソプロペニルベンゼン、3-メチル-3-ブテン-1-オールなどの芳香族オレフィンや置換オレフィンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0040】一般式(IX)の構造で示されるアルデヒドの例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、オレフィンとアルデヒドが同一分子内に存在するシトロネラルなども使用することができる。

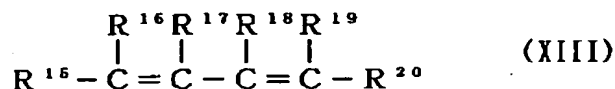
【0041】一般式(XI)の構造で示されるオレフィン性化合物の例としては、アクリロニトリル、アクリル酸

メチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、アクロレイン、メタクロレイン、イソブテンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、オレフィンとオレフィン性化合物が同一分子内に存在する3,7-ジメチル-1,7-オクタジエンなども使用することができる。

【0042】金属ハロゲン化物と四級塩型イオン交換樹脂とから成る錯体触媒は、一般式(XIII)

【0043】

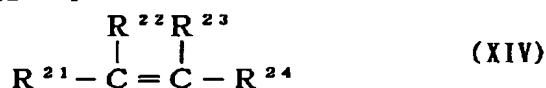
【化14】



【0044】(式中、 $R^{15} \sim R^{20}$ はそれぞれ水素原子、置換されていてもよい炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲンまたはアシロキシ基を表す。)の構造で示される共役ジエン化合物と一般式(XIV)

【0045】

【化15】



【0046】(式中 $R^{21} \sim R^{24}$ はそれぞれ水素原子、置換されていてもよい炭化水素基、アルデヒド基、エステル基またはシアノ基を表す。)の構造で示されるオレフィン性化合物との反応による環状オレフィンの製造(ディールスアルダー反応)に使用できる。

【0047】ディールスアルダー反応に用いられる金属ハロゲン化物は、鉄、亜鉛、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、ガリウム、インジウムおよびスカンジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のハロゲン化物が好ましい。用いられる金属ハロゲン化物の例としては塩化第二鉄(III)、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化ジルコニウム、塩化第二スズ(IV)、臭化第二スズ(IV)、ヨウ化第二スズ(IV)、塩化ガリウム、臭化ガリウム、塩化インジウム、臭化インジウム、塩化スカンジウム、臭化スカンジウムおよびこれらの水和物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの混合物も使用可能であり、これら以外の金属ハロゲン化物を使用しても良い。

【0048】一般式(XIII)の構造で示される共役ジエンの例としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエン、1,3-ジクロヘキサジエンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。一般式(XIV)の構造で示されるオレフィン性化合物の例としては、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、アクロレイン、メタクロレイン、マレイン酸ジメチル、無水マレイン酸などが挙げられるがこれらに限定されるもので

20

30

40

50

はない。

【0049】金属ハロゲン化物と四級塩型イオン交換樹脂とから成る錯体触媒は、芳香族化合物と一般式 (XV)

【0050】

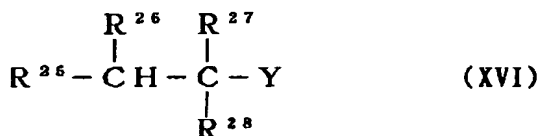
【化16】



【0051】(式中、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{28}$ はそれぞれ水素原子または置換されていてよい炭化水素基を表す。)の構造で示されるオレフィン性化合物または一般式 (XVI)

【0052】

【化17】



【0053】(式中、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{28}$ は前記定義のとおりであり、Yはハロゲンまたは水酸基を表す。)の構造で示される置換炭化水素との反応による置換芳香族化合物の製造(フリーデルクラフツアルキル化反応)に使用できる。

【0054】フリーデルクラフツアルキル化反応に用いられる金属ハロゲン化物は、鉄、亜鉛、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、ガリウム、インジウムおよびスカンジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のハロゲン化物が好ましい。用いられる金属ハロゲン化物の例としては塩化第二鉄(III)、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化ジルコニウム、塩化第二スズ(IV)、臭化第二スズ(IV)、ヨウ化第二スズ(IV)、塩化ガリウム、臭化ガリウム、塩化インジウム、臭化インジウム、塩化スカンジウム、臭化スカンジウムおよびこれらの水和物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの混合物も使用可能であり、これら以外の金属ハロゲン化物を使用しても良い。

【0055】本発明に使用される芳香族化合物の例としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、アニソール、フェネトール、パラメチルアニソール、サリチル酸メチル、フェノール、ナフタレン、アントラセン、4-メチルピリジン、2-メトキシフラン、2-メトキシピロール、2-メトキシチオールなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。一般式(XV)で示されるオレフィン性化合物の例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテンなどのオレフィン、一般式(XVI)で示される置換炭化水素の例としては、ヨウ化メチル、臭化エチル、塩化-t-ブチルなどのハロゲン化炭化水素、t-ブタノール、t-アミルアルコール、2-フェニル-2-プロパノールなどのアルコール類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ールなどのアルコール類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】金属ハロゲン化物と四級塩型イオン交換樹脂とから成る錯体触媒は、不飽和化合物の重合、複素環化合物の開環重合反応などのカチオン重合反応にも使用できる。カチオン重合反応に用いられる金属ハロゲン化物は、鉄、アルミニウム、チタン、ホウ素、ジルコニウム、スズ、ガリウム、アンチモンからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のハロゲン化物が好ましい。用いられる金属ハロゲン化物の例としては塩化第二鉄(III)、フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化チタン、塩化ジルコニウム、塩化第二スズ(IV)、臭化第二スズ(IV)、塩化ガリウム、塩化アンチモン、臭化ガリウムおよびこれらの水和物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの混合物も使用可能であり、これら以外の金属ハロゲン化物を使用しても良い。

【0057】本発明に使用される不飽和化合物の例としては、イソブテン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルエーテル、ブタジエン、イソブレンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、複素環化合物の例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフラン、エチレンイミン、カプロラクトンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの反応に、必要に応じて水、アルコール、酸、酸無水物などの共触媒を添加しても良い。

【0058】反応は、バッチ懸濁式または固定床連続式などのいかなる方法でも実施することができる。

【0059】反応後の錯体の分離回収は、バッチ懸濁式反応の場合、濾過またはデカンテーションにより液相成分と容易に分離できる。また、固定床連続式の場合、反応槽出口から液相成分のみが流出するため、回収操作は不要でそのまま連続的に反応に供する事が出来る。

【0060】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0061】参考例1

塩化(トリメチルアンモニウム)メチル置換基(4.2 meq/g)を有するスチレンジビニルベンゼン共重合樹脂100gをアセトニトリル1リットル中に懸濁させ、氷冷下に四塩化スズ(SnCl_4)70gを30分かけて滴下した後、室温で2時間攪拌した。減圧下にアセトニトリルを留去した後、アセトニトリル500mlで四塩化スズ含浸樹脂を3回洗浄し、続いて減圧乾燥することにより37.1重量%の SnCl_4 を含有する樹脂錯体を得た。得られた樹脂の Sn 構造を固体NMRにより調べたところ、-730ppmにシグナルが認められた。これは SnCl_4 自体のシグナル(-680ppm)

m) および SnCl_4 をポリビニルスチレンジビニルベンゼン共重合ポリマーに担持したもののシグナル (-680 ppm : ポリマーに吸着しただけでは、 SnCl_4 単独と同一シグナル) とは明らかに異なることから、該樹脂は樹脂錯体を形成していることが確認された。また、樹脂アミノ基1ユニットに対し SnCl_4 が0.54当量配位した錯体であることが計算により求められた。

【0062】実施例1

300ml 硝子製オートクレーブにイソブテン56.1g (1.0モル)、50%ホルムアルデヒド水溶液6.0g (0.10モル)、アセトニトリル32.8g (0.80モル) および参考例1で得た樹脂錯体7.0g (SnCl_4 : 0.01モル含有) を入れ、60℃で2時間攪拌した。この際の反応圧力は8.0kg/cm²であった。反応器を冷却した後、イソブテンを放圧により除去し、樹脂錯体をデカンテーションにより除去して43.2gの反応液を得た。得られた反応液を分析した結果、ホルムアルデヒドが1.65g (0.055モル) 残っており、3-メチル-3-ブテン-1-オールが2.83g (0.033モル)、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサンが0.03g (0.27ミリモル) 生成していた。ホルムアルデヒド基準の転化率は45%、不飽和アルコールへの選択率は73%、アルキル- m -ジオキサンへの選択率は1.2%であった。

【0063】実施例2

300ml 硝子製オートクレーブにイソブテン56.1g (1.0モル)、50%ホルムアルデヒド水溶液6.0g (0.10モル)、アセトニトリル32.8g (0.80モル) および実施例1で回収した樹脂錯体7.5gを入れ、60℃で2時間攪拌した。実施例1と同様の方法で後処理を行い、得られた反応液の分析を行った結果、ホルムアルデヒド基準の転化率は43%、不飽和アルコールへの選択率は72%、アルキル- m -ジオキサンへの選択率は1.5%であり、繰り返し後も活性は保持されていた。

【0064】実施例3

内径4mm、長さ80cmのステンレス製反応管(内容量10ml)に参考例1で調製した樹脂錯体6.3gを充填し、60℃に保温した。イソブテン56.1g (1.0モル)、50%ホルムアルデヒド水溶液6.0g (0.10モル)、 t -ブタノール37.0g (0.50モル) および塩酸16mg (0.16ミリモル) の混合溶液を1時間に10mlの速さで反応管に送液した。2時間後に反応管から流出した反応液を回収し、イソブテンを放圧した後に成分の分析を行った結果、ホルムアルデヒドは全て消失し、3-メチル-3-ブテン-1-オールが71%、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサンが1.0%生成していた。引き続き連続的に反応を行い、50時間後に同様の分析を行った結果、ホルム

アルデヒドは全て消失し、3-メチル-3-ブテン-1-オールが70%、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサンが1.2%生成していた。50時間後までの活性の低下は認められなかった。

【0065】参考例2

塩化 N -プロピル置換基(3.8meq/g)を有するビニルピリジンジビニルベンゼン共重合樹脂100gをアセトニトリル1リットル中に懸濁させ、氷冷下に四塩化スズ(SnCl_4)70gを30分かけて滴下した後、室温で2時間攪拌した。減圧下にアセトニトリルを留去した後、アセトニトリル500mlで四塩化スズ含浸樹脂を3回洗浄し、続いて減圧乾燥することにより32.1重量%の SnCl_4 を含有する樹脂錯体を得た。 Sn の固体NMRは -728 ppm にシグナルを与え錯体が生成していることを確認した。また、樹脂アミノ基1ユニットに対し SnCl_4 が0.48当量配位した錯体であることが計算により求められた。

【0066】実施例4

内径4mm、長さ80cmのステンレス製反応管(内容量10ml)に参考例2で調製した樹脂錯体6.2gを充填し、60℃に保温した。イソブテン56.1g (1.0モル)、50%ホルムアルデヒド水溶液6.0g (0.10モル)、 t -ブタノール37.0g (0.50モル) および塩酸16mg (0.16ミリモル) の混合溶液を1時間に10mlの速さで反応管に送液した。2時間後に反応管から流出した反応液を回収し、イソブテンを放圧した後に成分の分析を行った結果、ホルムアルデヒドは全て消失し、3-メチル-3-ブテン-1-オールが77%、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサンが1.3%生成していた。引き続き連続的に反応を行い、50時間後に同様の分析を行った結果、ホルムアルデヒドは全て消失し、3-メチル-3-ブテン-1-オールが76%、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサンが1.3%生成していた。50時間後までの活性の低下は認められなかった。

【0067】参考例3

塩化(トリメチルアンモニウム)メチル置換基(4.2meq/g)を有するスチレンジビニルベンゼン共重合樹脂100gをアセトニトリル800ml中に懸濁させ、氷冷下に塩化スカンジウム(ScCl_3)45gをアセトニトリル200mlに溶かした溶液を30分かけて滴下した後、室温で2時間攪拌した。減圧下にアセトニトリルを留去した後、アセトニトリル500mlで塩化スカンジウム含浸樹脂を3回洗浄し、続いて減圧乾燥することにより24.2重量%の ScCl_3 を含有する樹脂錯体を得た。樹脂アミノ基1ユニットに対し ScCl_3 が0.50当量配位した錯体であることが計算により求められた。

【0068】実施例5

300ml 硝子製オートクレーブにイソブテン56.1

g (1.0モル)、50%ホルムアルデヒド水溶液6.0g (0.10モル)、アセトニトリル32.8g (0.80モル) および参考例3で得た樹脂錯体6.26g (SnCl₄: 0.01モル含有) を入れ、60℃で2時間撹拌した。この際の反応圧力は8.0kg/cm²であった。実施例1と同様の方法で後処理を行い、得られた反応液を分析した結果、ホルムアルデヒドは1.71g (0.057モル) 残っており、3-メチル-3-ブテン-1-オールが2.35g (0.027モル)、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサン0.060g (0.52ミリモル) が生成していた。ホルムアルデヒド基準の転化率は43%、不飽和アルコールへの選択率は63.5%、アルキル-m-ジオキサンへの選択率は2.4%であった。

【0069】実施例6

300ml 硝子製オートクレーブに2-メチル-1-オクテン126g (1.0モル)、50%ホルムアルデヒド水溶液6.0g (0.10モル)、t-ブタノールg 37.0g (0.50モル) および参考例1で調製した樹脂錯体7.0g (SnCl₄: 0.01モル含有) を入れ、60℃で2時間撹拌した。この際の反応圧力は8.0kg/cm²であった。反応器を冷却後、反応液から樹脂錯体をデカンテーションで除去した後、得られた反応液を分析した結果、ホルムアルデヒドは1.59g (0.053モル) 残っており、3-メチル-3-ノネン-1-オールおよび2-(2-ヒドロキシエチル)-2-オクテンの混合物が4.60g (0.029モル)、4-メチル-4-ヘキシル-1,3-ジオキサン0.074g (0.40ミリモル) が生成していた。ホルムアルデヒド基準の転化率は47%、不飽和アルコールへの選択率は62.7%、アルキル-m-ジオキサンへの選択率は1.7%であった。

【0070】実施例7

300ml 硝子製オートクレーブに3-メチル-3-ブテン-1-オール86.1g (1.0モル)、50%ホルムアルデヒド水溶液6.0g (0.10モル)、t-ブタノールg 37.0g (0.50モル) および参考例1で調製した樹脂錯体7.0g (SnCl₄: 0.01モル含有) を入れ、60℃で2時間撹拌した。この際の反応圧力は8.0kg/cm²であった。反応器を冷却後、反応液から樹脂錯体をデカンテーションで除去した後、得られた反応液を分析した結果、ホルムアルデヒドは1.46g (0.049モル) 残っており、3-メチレン-1,5-ペンタンジオールおよび3-メチル-2-ペンテン-1,5-ジオールの混合物が3.59g (0.031モル)、4-メチル-4-(β-ヒドロキシエチル)-1,3-ジオキサン0.075g (0.51ミリモル) が生成していた。ホルムアルデヒド基準の転化率は51.2%、不飽和アルコールへの選択率は60.3%、アルキル-m-ジオキサンへの選択率は2.

0%であった。

【0071】実施例8

200ml 硝子製オートクレーブに、アセトニトリル32.8g (0.8モル)、参考例1で調製した樹脂錯体14.0g (SnCl₄: 20ミリモル) およびシトロネラル15.4g (0.10モル) を入れ、60℃で2hr 反応させた。反応後に、樹脂錯体を濾過分離した後、得られた反応液を分析した結果、シトロネラルは2.26g (14.7ミリモル) 残っており、イソプレゴールが11.55g (75.0ミリモル) 生成していた。シトロネラル基準の転化率は85.3%、イソプレゴールの選択率は87.9%であった。

【0072】実施例9

200ml 硝子製オートクレーブに、アセトニトリル32.8g (0.8モル)、参考例1で調製した樹脂錯体28.0g (SnCl₄: 40ミリモル)、メチルビニルケトン14.0g (0.20モル) およびイソブレン27.2g (0.40モル) を入れ、60℃で2hr 反応させた。反応後に、樹脂錯体を濾過分離した後、得られた反応液を分析した結果、メチルビニルケトンは0.88g (12.6ミリモル) 残っており、1-アセトキシ-4-メチル-3-シクロヘキセンが21.0g (152ミリモル) 生成していた。メチルビニルケトンの転化率は93.7%、1-アセトキシ-4-メチル-3-シクロヘキセンの選択率は81.2%であった。

【0073】実施例10

200ml 硝子製オートクレーブに、アセトニトリル32.8g (0.8モル)、参考例1で調製した樹脂錯体14.0g (SnCl₄: 20ミリモル)、メタクロレイン14.0g (0.20モル) およびブタジエン21.6g (0.40モル) を入れ、80℃で1hr 反応させた。反応後に、樹脂錯体を濾過分離した後、得られた反応液を分析した結果、メタクロレインは全て消失し、1-メチル-3-シクロヘキセニルアルデヒドが22.3g (179.6ミリモル) 生成していた。メタクロレインの転化率は100%、1-メチル-3-シクロヘキセニルアルデヒドの選択率は89.8%であった。

【0074】実施例11

200ml 硝子製オートクレーブに参考例1で調製した樹脂錯体28.0g (SnCl₄: 40ミリモル)、アニソール15.4g (0.40モル)、t-ブチルクロライド18.5g (0.2モル) を入れ、100℃で3hr 反応させた。反応後、樹脂錯体を濾過分離し、得られた反応液を分析した結果、t-ブチルクロライドが1.26g (14ミリモル) 残っており、4-t-ブチルアニソールが15.3g (93.0ミリモル)、2-t-ブチルアニソールが2.8g (16.8ミリモル)、2,4-ジ-t-ブチルアニソールが5.8g (26.2ミリモル) 生成していた。t-ブチルクロライドの転化率は93.2%、アルキル化アニソールの選

収率は87.0%であった。

【0075】参考例4

塩化(トリメチルアンモニウム)メチル置換基(4.2 meq/g)を有するスチレンジビニルベンゼン共重合樹脂100gをアセトニトリル0.5L中に懸濁させ、氷冷下に塩化鉄(III)65gをアセトニトリル0.5リットルに溶解させた溶液を30分かけて滴下した後、室温で2時間攪拌した。減圧下にアセトニトリルを留去した後、アセトニトリル500mlで塩化鉄含浸樹脂を3回洗浄し、続いて減圧乾燥することにより40.9重量%のFeCl₃を含有する樹脂錯体を得た。

【0076】実施例12

200ml硝子製オートクレーブに参考例4で調製した樹脂錯体15.9g(FeCl₃:40ミリモル)、アニソール15.4g(0.40モル)、イソブテン11.2g(0.2モル)を入れ、120℃で3hr反応させた。反応後に、イソブテンを放圧した後、樹脂錯体を濾過分離して得られた反応液を分析した結果、4-tert-ブチルアニソールが3.94g(24.0ミリモル)、2-tert-ブチルアニソールが0.46g(2.8ミリモル)生成していた。アルキル化アニソールの収率は13.4%であった。

【0077】実施例13

200ml硝子製オートクレーブに参考例1で調製した*

*樹脂錯体5.0g(SnCl₄:7.1ミリモル)およびスチレン104g(1.0モル)を加え、100℃で3時間反応を行った。得られたポリマーをTHFに溶解し、樹脂錯体を濾過分取した後、GPC測定を行ったところ、数平均分子量7800のポリスチレンが得られていることがわかった。

【0078】実施例14

200ml硝子製オートクレーブに参考例1で調製した樹脂錯体5.0g(SnCl₄:7.1ミリモル)およびカプロラクトン114g(1.0モル)を加え、60℃で4時間反応を行った。得られたポリマーをTHFに溶解し、樹脂錯体を濾過分取した後、GPC測定を行ったところ、数平均分子量2800のポリカプロラクトンが得られていることがわかった。

【0079】

【発明の効果】本発明によって見いだされた、これまで触媒用途に利用されたことのなかった金属ハロゲン化物と四級塩型イオン交換樹脂とから成る錯体は、ルイス酸触媒反応に高活性な触媒として作用する。また、該錯体触媒は、水共存下でも触媒として使用できる。さらに、該錯体触媒は、固形物のため、反応後に反応液から濾過またはデカンテーション等の簡便な方法で分離でき再使用することができる。